

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124337

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/06			C 0 3 C 3/06	
C 0 3 B 20/00			C 0 3 B 20/00	
H 0 1 S 3/17			H 0 1 S 3/17	

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-306438

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 藤ノ木 朗

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

(72) 発明者 西村 裕幸

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

(72) 発明者 森 利樹

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

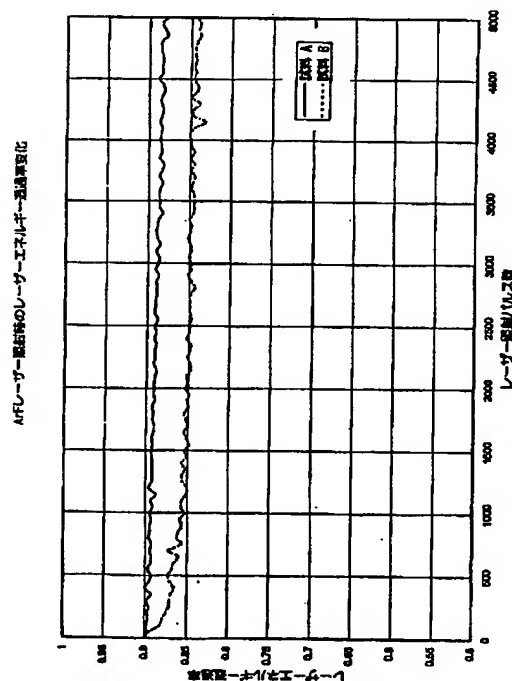
(74) 代理人 弁理士 高橋 昌久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸水素炎による合成石英ガラス製造時に発生する水素起因欠陥若しくは高温水素処理によって生じる水素起因欠陥を除去し、波長193nmのArFエキシマレーザー、波長213nmのYAGレーザーの5倍高調波に対して優れた安定性を有する紫外線レーザー光学用合成石英ガラス部材を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、石英ガラス光学部材に前記波長の短いレーザーの照射に耐えられるように $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の、好ましくは $5 \times 10^{17}$ 分子以上 $5 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の水素分子を合成石英ガラスの製造時、及び／又は後工程でドーピングする工程と、このとき水素によって生じる還元性の欠陥を波長150nmないし300nmの紫外線の照射によって石英ガラスの構造を破壊することなく除去する事によって、前記レーザーの照射に対しても耐性の強い石英ガラスを得るものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成石英ガラス中に $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の水素を含有する工程と、該水素ガスを含有した石英ガラス部材に波長150nmないし300nmの範囲内の紫外線を、該石英ガラス部材の照射表面における照度として少なくとも $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上、 $100\text{W}/\text{cm}^2$ 以下のエネルギーで20時間以上照射する工程と、を含むことを特徴とする紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項2】 合成石英ガラス製造時に水素を $1 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有させた石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後若しくは均質化処理中において、水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲でドーピングすることを特徴とする請求項1記載の紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項3】 前記ドーピング工程が $400^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で水素を含有せしめる高温水素ドーピング工程であることを特徴とする紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項4】 前記照射紫外線が低圧水銀ランプから放射される184.9nm及び/または253.7nmの波長の発光線、若しくは前記照射紫外線がキセノンランプまたはD2ランプから放射される150nm乃至300nmの波長の連続スペクトルであることを特徴とする特許請求項1記載の紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項5】 合成石英ガラス製造時に水素を含有させた石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後、若しくは該均質化処理中において水素濃度が $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有する石英ガラスを用いて水素ドーピング処理を行い、ドーピング後の水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定することを特徴とする請求項1記載の紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項6】 還元性酸水素火炎中で火炎加水分解し、得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積しつつ溶解する、いわゆる直接火炎法にて合成された石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後若しくは均質化処理中において、水素ドーピング処理を行い、ドーピング後の水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定することを特徴とする請求項1記載の紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項7】 揮発性硅素化合物を酸素水素火炎にて火炎加水分解して得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積させ多孔質シリカ母材(スート)を作成し、これを水素含有雰囲気下で透明ガラス化させた石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後若しくは均質化処理中において、水素ドーピング処理を行い、ドーピング後の水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定することを特徴とする請求項1記載の紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項8】 前記石英ガラス光学部材が、波長193nmのArFエキシマレーザー若しくは波長213nmのYAGレーザーの5倍高調波を光源とする光学系に用いられる光学用合成石英ガラス部材であることを特徴とする請求項1記載の紫外線レーザー用石英ガラス光学部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸水素炎による合成石英ガラス製造時に発生する水素起因欠陥若しくは高温水素処理によって生じる水素起因欠陥を除去し、紫外線、特に波長193nmのArFエキシマレーザー、波長213nmのYAGレーザーの5倍高調波に対して優れた安定性を有する紫外線レーザー光学用合成石英ガラス部材を提供することにあり、特にこれらのレーザーを光源とする露光装置の光学系を構成するのに好適な、例えば露光光源としてレーザー光を用いた露光装置を構成し得る紫外線レーザー用石英ガラス光学部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化に伴い、ウエーハ上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術においてもサブミクロン単位の描画技術が要求されており、この為より微細な線幅描画を行う為に、露光系の光源の短波長化が進められてきている。例えばリソグラフィ用ステップパの光源は、従来のG線(436nm)、i線(365nm)から波長248nmのKrFエキシマレーザーが用いられてきており、特に最近では前記KrFエキシマレーザーから波長が更に短いArFエキシマレーザー(193nm)やYAGレーザー5倍高調波(213nm)によるレーザー光源による露光の検討が進んでいる。

【0003】一方前記i線(365nm)より短い短波長紫外線域では、従来用いられてきた多成分系光学ガラスでは十分なる光透過性が得られない為に、石英ガラス、それも紫外線吸収を極力低減するために、不純物含有量の少ない高純度合成石英ガラスを用いている。しかしながら合成石英ガラスの純度を向上させて紫外線レーザーの透過率を向上させる方法は、ある程度効果はあるものの、エキシマレーザー光が、寿命が20ns程度のパルス光である為に、通常の水銀ランプ等から放射される紫外線に比較して時間当たりのエネルギーが非常に高いために、ガラスに加わる負荷が極めて大きく、このため前記レーザー光の長期照射によりダメージを受けやすい。かかる欠点を解消するために、本出願人は前記石英ガラス体中に水素ガスをドーピング、具体的には水素ガスを $10^{17} \text{ cm}^3$ 以上含有させた技術を提案している。(USP 5,086,352他)

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】さて最近のLSIの更なる高集積化の結果、波長248nmのKrFエキシマレーザーから波長が更に短いArFエキシマレーザー(193nm)やYAGレー

ザ5倍高調波(213nm)による露光の検討が進んでいる。これらのレーザ光源ではKrFエキシマレーザに比べて波長が短いため、光のエネルギーが更に大きく、従来に増して大きなダメージを石英ガラスに対して与える。この為エネルギーの高いArFエキシマレーザやYAG 5倍高調波はレーザに対する十分なレーザ耐性を与えるにはより高濃度の水素が必要となる。しかしながら特開平6-166528号に示されるように、合成石英ガラス成長時に石英ガラス中にドーパされる水素、あるいは後工程として合成石英ガラスに600℃以上の温度でドーパされた水素は、石英ガラスに還元性の欠陥をもたらし、これがエキシマレーザ照射開始直後から波長215nmに吸収を持つE\*センターと呼ばれる常磁性欠陥を生じさせる為に、水素をドーパするために最も効率の良い石英ガラスの成長時に水素をドーパするという方法が用いられない。そしてこのE\*センターは、KrFレーザでは波長が長いために問題とならないが、波長193nmのArFエキシマレーザ若しくは波長213nmのYAGレーザの5倍高調波では前記E\*センターに起因する常磁性欠陥が問題となる。

【0005】この為本出願人は、先に出発母材の水素起因還元性欠陥を除去する為に、1500℃以下の温度領域で、酸化熱処理をした後、600℃以下、好ましくは400℃以下の温度で水素をドーパする技術を提案している。(特開平6-166528号)

しかしながら600℃以下、好ましくは400℃以下の低温で、必要な高濃度の水素をドーパすることは可能であるが、非常に時間がかかり非効率である。

【0006】本発明はかかる従来技術の欠点を鑑み、400℃以上、好ましくは600℃以上の温度で水素をドーパした場合においても、容易に水素起因還元性欠陥を除去することの出来る紫外線レーザ用石英ガラス光学部材の製造方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的が、酸水素炎による合成石英ガラス製造時に発生する水素起因欠陥若しくは高温水素処理によって生じる水素起因欠陥を除去し、紫外線、特に波長193nmのArFエキシマレーザ、波長213nmのYAGレーザの5倍高調波に対して優れた安定性を有する紫外線レーザ光学用合成石英ガラス部材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、合成石英ガラス製造時若しくは高温水素処理によって生じる水素起因欠陥が、波長150nmないし300nmの範囲にある、連続光(continuous wave)紫外線の照射により石英ガラスの構造を破壊することなく、前記欠陥のみを選択的に破壊し取り除くことが出来る事を見いだした。即ち紫外線はパルス光である紫外線レーザと異なり、連続光(continuous wave)なので時間辺りのエネルギー密度は低く、このような還元性欠陥の除去には効果的であるが、石英ガラスの構造を破壊するにはいたらない。但し、このような連続光の紫外線であっても、そのエネルギーが100W/cm<sup>2</sup>

を越えると石英ガラスによっては構造的なダメージを与えられる事が判明した。

【0008】そこで、本発明は、石英ガラス光学部材にArFエキシマレーザあるいはYAGレーザ5倍高調波のように波長の短いレーザの照射に耐えられるように2×10<sup>17</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上5×10<sup>19</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下の、好ましくは5×10<sup>17</sup>分子以上5×10<sup>18</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下の水素分子を合成石英ガラスの製造時、及び/又は後工程でドーピングする工程と、このとき水素によって生じる還元性の欠陥を波長150nmないし300nmの紫外線の照射によって石英ガラスの構造を破壊することなく除去する事によって、ArFエキシマレーザあるいはYAGレーザ5倍高調波のように波長の短いレーザの照射に対しても耐性の強い石英ガラスを得るものである。ここで水素濃度の上限値を5×10<sup>19</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは5×10<sup>18</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下に限定した理由は前記上限値以上では前記した紫外線の照射のみでは十分に水素起因還元性欠陥を除去し得ないことによる。

【0009】そして請求項1記載の発明は、前記石英ガラス中に2×10<sup>17</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上5×10<sup>19</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下の水素を含有する工程と、該水素ガスを含有した石英ガラス部材に波長150nmないし300nmの範囲内の紫外線を、該石英ガラス部材の照射表面における照度として少なくとも1μW/cm<sup>2</sup>以上、100W/cm<sup>2</sup>以下のエネルギーで20時間以上照射する工程と、を含むことを特徴とするものである。

【0010】ここで前記水素を含有する工程には合成石英ガラスの製造時、及び/又は後工程でドーピングする工程のいずれをも含む。尚、エネルギー照射工程は20時間以上と、上限を規定していないが、その上限照射時間は還元性欠陥の程度によって定まり、また無用に長時間照射した場合でも石英ガラスの構造を破壊することがないために問題がない。尚、エネルギー照射工程における照射紫外線は、低圧水銀ランプから放射される184.9nm及び/または253.7nmの波長の発光線、若しくは前記照射紫外線がキセノンランプまたはD2ランプから放射される150nm乃至300nmの波長の連続スペクトルであるのがよい。

【0011】又請求項2記載の発明は、前記発明のうち特に水素を所定の濃度範囲に均等にドーパさせることを目的とするもので、特に石英ガラス製造時に水素を1×10<sup>18</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上含有させる点、及び前記水素ガスを含有した石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後若しくは均質化処理中において、水素濃度を2×10<sup>17</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上5×10<sup>19</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲でドーパすることを特徴とするものである。

【0012】この場合前記水素ガスのドーパ前に均質化処理を行うことにより水素ガスが均等にドーパされる。又石英ガラス製造時に水素を1×10<sup>18</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上含有させる理由は次の理由による。合成石英ガラスは高純度の四塩化ケイ素原料を用いて酸水素炎加水分解法の直接

火炎法（ダイレクト法）やCVDスート再溶融法（スート法）にて製造するわけであるが、前記製造の際に酸素ガスを多くして酸素過多雰囲気下で合成を行った場合、当然のように水素ガスは実質的に含有されず、水素は $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下となる。

【0013】そしてこのような水素が実質的に含有されていない状態で後工程で水素ドーピングを行ってもリソグラフィ用のレンズの様な大型の光学部材の場合、水素の拡散速度等の問題で十分に均等で且つ所定濃度の水素分子をドーピングするのは困難である。

【0014】そこで請求項2記載の発明においては、前記合成石英ガラス製造の際に水素ガスを多くして還元雰囲気下で合成を行って水素分子を $1 \times 10^{18}$ 分子/cm以上含有させておく。しかしながら前記のように水素分子を $1 \times 10^{18}$ 分子/cm以上含有させても、その後の帯域溶融による均質化処理やアニール処理により水素分子が放散してしまう。そこで本発明においてはその後の水素ドーピング処理若しくはアニール処理と同時に行われる水素ドーピング処理により前記放散した水素分子の補充と共に、水素分子の均質拡散を行っている。即ち本発明は「合成石英ガラス製造時の水素分子含有+均質化処理後若しくは均質化処理中（アニール処理中）の水素ドーピング工程」の2つの組合せにより始めて成立つものである。尚、前記均質化処理中（アニール処理中）の水素ドーピング工程とは水素ガス雰囲気下でアニール処理を行うことにより合成石英ガラス製造時の水素分子の拡散を抑制し、水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定（ドーピング処理）することが出来るものである。

【0015】請求項3の発明は、均質化処理後若しくは均質化処理中における水素ドーピング工程を、400℃～1200℃、好ましくは600～1200℃の高温度で水素を含有せしめる高温水素ドーピング工程であることを特徴とする。

【0016】前記した400℃以下の温度で水素をドーピングする技術では拡散速度がきわめて遅いために非常に時間がかかってしまい、特に製品の大型化に対応するためには水素ドーピング時間を短縮する必要があるが、どうしても高温で水素ドーピングを行わなくてはならないが、本発明ではこれに対応するものである。そしてこのように600℃以上の高温でドーピング出来ることは、該ドーピング時の熱処理温度を利用して歪除去アニールを並行して行い屈折率の均質性を $\Delta n$ で $2 \times 10^{-6}$ 以下に設定することが可能となり、特に光学部材の特性を向上させる面で極めて有効である。

【0017】請求項5記載の発明においては、水素ドーピング処理直前における合成石英ガラス水素濃度を規定したもので、合成石英ガラス製造時に水素を含有させた石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後、若しくは該均質化処理中において水素濃度が $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有する石英ガラスを用いて水素ドーピング処理を行

い、ドーピング後の水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定することを特徴とするものである。

【0018】請求項6及び7記載の発明は、主として合成石英ガラスの製造方法に着目したもので、請求項6記載の発明は主として直接火炎法に関するもので、還元性酸素水素火炎中で火炎加水分解し、得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積しつつ溶融する、いわゆる直接火炎法にて合成された石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後若しくは均質化処理中において、水素ドーピング処理を行い、ドーピング後の水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定することを特徴とするものである。

【0019】請求項7記載の発明は、揮発性珪素化合物を酸素水素火炎にて火炎加水分解して得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積させ多孔質シリカ母材（スート）を作成し、これを水素含有雰囲気下で透明ガラス化させた石英ガラスを少なくとも1方向に均質化処理した後若しくは均質化処理中において、水素ドーピング処理を行い、ドーピング後の水素濃度を $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲に設定することを特徴とするものである。従って本発明は直接火炎法でもCVDスート法のいずれでも適用できる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下図面を参照して本発明の実施形態を説明する。但し、この実施形態に記載されている温度、圧力、材質、時間等、及びこれらに基づく製造方法等は特に特定の記載がないかぎり、この発明の範囲をそれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

【0021】「実施例1」先ず本発明に用いる合成石英ガラスの製造方法について説明する。合成に用いる揮発性珪素化合物には、化学的に合成され、蒸留に依って純化された高純度の揮発性珪素化合物、例えば四塩化けい素（SiCl<sub>4</sub>）等のハロゲン化けい素類、テトラエトキシシラン（Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）、テトラメトキシシラン（Si（OCH<sub>3</sub>）<sub>4</sub>）等のアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン（SiCH<sub>3</sub>（OCH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>）等のアルキルアルコキシシラン類を用いる。この際四塩化珪素（SiCl<sub>4</sub>）等のCl含有の揮発性化合物を用いると生成された合成石英ガラスに塩素が残留し好ましくない。

【0022】そして例えば高純度のメチルトリメトキシシラン（SiCH<sub>3</sub>（OCH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>）を、水素流量を酸素流量の5倍流して得られる還元性酸素水素火炎中で火炎加水分解し、得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積しつつ溶融する、いわゆる直接火炎法にて外径100mm、長さ800mmの合成石英ガラスインゴットを生成した。この時インゴットに含有されるOH基濃度は赤外分光光度法による3800cm<sup>-1</sup>の吸収強度から公知

の換算式により900ppmであることが解った。また、このインゴットに含まれる水素分子濃度をラマン散乱分光光度法にて測定したところ、含有される水素濃度は $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。使用機器は日本分光工業製NR-1000、励起波長488nmのArレーザーで出力は700mW、浜松ホトニクス社製R943-02ホトマルを使用し、ホトンカウンティングにて測定を行なった。ここで、本例における水素分子濃度の測定は、文献「Zurnal Prikladnoi Spektroskopii Vol.46 No.6 pp987 to 991 June 1987」に示される方法で行った。即ち、SiO<sub>2</sub>に関する波長800cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度と合成石英ガラス中に含有される水素分子に関する4135cm<sup>-1</sup>の強度比により合成石英ガラス中の水素分子濃度を求めるものであり、水素分子濃度Cは次の式(1)により算出される。

$$C=k(I_{4135}/I_{800}) \dots (1)$$

式(1)中、 $I_{4135}$ は、4135cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの面積強度である。 $I_{800}$ は、800cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの面積強度である。kは定数で $1.22 \times 10^{21}$ である。

【0023】この合成石英ガラスインゴット30の両端に同径の石英ガラスの支持棒32を溶接し、図4に示す均質化処理装置のチャック31、31で両端把持した。この左右のチャック31、31の回転を同期させ、合成石英ガラスインゴット30を所定角度往復回転させつつ、その端部を酸素/水素バーナー34で強加熱し溶融帯域を形成した。溶融帯域30aが形成された後、前記左右のチャック31、31の回転をそれぞれが相対する方向に回転させることにより、溶融帯域30a内の石英ガラスに周方向に練り込み力を与え混練をした。35はチャック31を往復回転させるモータである。次に酸素/水素バーナー34をゆっくりと合成石英ガラスインゴット30の他端側に移動させることにより合成石英ガラスインゴット30全体を均質化した。均質化後、合成石英ガラスインゴット30を支持棒32から切り放し、サンプルを切り出し脈理を観察したところ、インゴットの回転軸と垂直に見た場合の脈理は観察されたものの、インゴットの断面方向には脈理は観察されなかった。

【0024】この均質化を終わった合成石英ガラス体を、グラファイト型内で窒素雰囲気下、1800℃以上の高温で直径φ200×100の円盤に成型、取り出し後、大気雰囲気中で1150℃×40時間保持後、-5℃/hの降温速度で除冷し、1方向に脈理がなく使用方向の屈折率の均質性が633nmの波長に対する $\Delta n$ で $1 \times 10^{-6}$ の高均質な石英ガラス光学部材を得た。ここに得られた石英ガラス光学部材に含有される水素分子濃度は前記と同様なラマン分光法で $5 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。

【0025】この石英ガラス光学部材から30×30×50mm<sup>3</sup>の直方体を切り出し6面全面を鏡面に研磨した試料を2個作成し、一方を低圧水銀灯から放射される波長が184.37nmと253.7nmの連続光を照度480μW/cm<sup>2</sup>で2週間照射し

た(試料A)。残りはそのまま試料Bとした。試料A及び試料Bを出力5W(50mJ/cm<sup>2</sup>p, 100Hz)のArFエキシマレーザーで照射し、レーザーエネルギーの透過率を測定したところ図1に示すように、試料Bでは照射開始直後から透過率の低下が認められるのに対し、試料Aではこの透過率の低下がほとんど認められなかった。

【0026】「実施例2」前記と同様にメチルトリメトキシシラン(CH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)を水素流量を酸素流量の3倍流して得られる還元性酸水素火炎中で火炎加水分解し、得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積しつつ溶融する、前記と同様な直接火炎法にて合成石英ガラスインゴットを作成した。この合成石英ガラスインゴットに含まれる水素濃度はラマン分光法で測定したところ、 $4 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。

【0027】次に該石英ガラスインゴットを旋盤で把持し、前記と同様に溶融帯域法により1方向に均質化処理を行った後、グラファイト型内で窒素雰囲気下、1800℃以上の高温で直径φ200×100の円盤に成型、取り出し後、大気雰囲気中で1150℃×40時間保持後、-5℃/hの降温速度で除冷し、1方向に脈理がなく使用方向の屈折率の均質性が633nmの波長に対する $\Delta n$ で $1 \times 10^{-6}$ の高均質な石英ガラス光学部材を得た。ここに得られた石英ガラス光学部材に含有される水素分子濃度はラマン分光法で $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。

【0028】この石英ガラス光学部材から30×30×50mm<sup>3</sup>の直方体を切り出し6面全面を鏡面に研磨した試料を5個作成し、一つを低圧水銀灯から放射される波長が184.37nmと253.7nmの連続光を照度480μW/cm<sup>2</sup>で2週間照射した(試料C)。残りはそのまま試料Dとした。更にもう2つの試料を水素雰囲気炉内で水素圧力2kgf/cm<sup>2</sup>で1000℃、8時間処理して水素ドーピングを行った。この結果2つの試料に於ける含有水素分子濃度はそれぞれ $5 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。このうちの1つを実施例1の試料Aと同様の条件で紫外線照射を行い(試料E)、残り1つはそのまま(試料F)、実施例1と同じ方法、条件でArFエキシマレーザー照射を行った。

【0029】次に前記鏡面研磨後の試料について、水素雰囲気炉内で略50Pa(パスカル)の高圧水素ガスで封入し、水素圧力50kgf/cm<sup>2</sup>で600℃、720時間処理して水素ドーピングを行った。この結果該試料に於ける含有水素分子濃度は $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。これを実施例1の試料Aと同様の条件で紫外線照射を行い(試料J)、実施例1と同じ方法、条件でArFエキシマレーザー照射を行った。

【0030】レーザーエネルギーの透過率を測定したところ図2に示すように、試料Dでは照射開始直後から透過率の低下が認められるのに対し、試料Cではこの透過率の低下が認められなかった。又図3に示すように、試料Fでは照射開始直後から透過率の低下が認められるのに対し、試料Eではこの透過率の低下が認められなかつ

た。一方図には示さないが、資料試料Jでは試料D、Fほどではないにしても透過率の低下が認められることが確認された。

【0031】「実施例3」四塩化硅素を酸素水素火炎にて火炎加水分解して得られるシリカ微粒子を回転する基体上に堆積させ多孔質シリカ母材(スート)を作成し、これを水素を含むヘリウム雰囲気下で透明ガラス化し、含有する水素分子濃度が $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>のシリカガラスインゴットを得た。このシリカガラスインゴットを実施例1と同じ方法で均質化、成型、アニールを行い含有される水素分子濃度が $4 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>の石英ガラス光学部材を得た。

【0032】この石英ガラス光学部材から30×30×50mmの直方体を切り出し6面全面を鏡面に研磨した試料を3個作成し、一つを低圧水銀灯から放射される波長が184.37nmと253.7nmの連続光を照度480μW/cm<sup>2</sup>で2週間照射した(試料G)。またもう1つはより出力の高い低圧水銀灯を複数個用意しレンズで集光することにより照射エネルギーを100W/cm<sup>2</sup>にして、100時間照射を行った(試料H)。残りはそのまま試料Iとした。これらの試料を実施例1と同様の方法、条件でArFエキシマレーザーを照射した。レーザーエネルギーの透過率を測定したところ、図には示さないが、試料Hでは照射前から、試料Gでは照

射開始直後から透過率の低下が認められたのに対し、試料Iでは透過率の低下は認められなかった。

【0033】

【発明の効果】以上記載の如く本発明によれば、酸素水素炎による合成石英ガラス製造時に発生する水素起因欠陥若しくは高温水素処理によって生じる水素起因欠陥を除去し、紫外線、特に波長193nmのArFエキシマレーザー、波長213nmのYAGレーザーの5倍高調波に対して優れた安定性を有する紫外線レーザー光学用合成石英ガラス部材を得ることが出来、特に400℃以上、好ましくは600℃以上の温度で水素をドーパした場合においても、容易に水素起因還元性欠陥を除去することの出来る紫外線レーザー用石英ガラス光学部材を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】前記試料A、及びBにArFレーザーを出力した場合の内部透過率変化を示すグラフ図である。

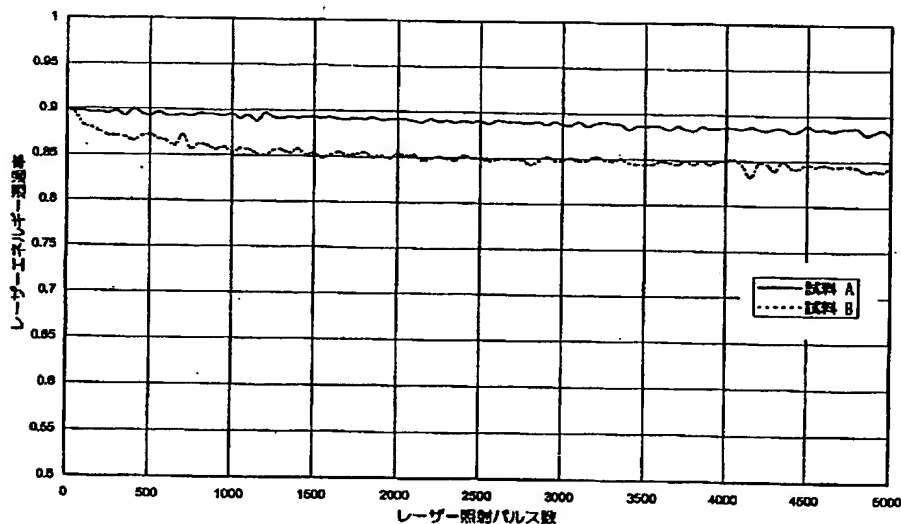
【図2】前記試料C、DにArFレーザーを出力した場合の内部透過率変化を示すグラフ図である。

【図3】前記試料E、FにArFレーザーを出力した場合の内部透過率変化を示すグラフ図である。

【図4】本発明の実施例を製造するために用いた脈理除去装置の概略図である。

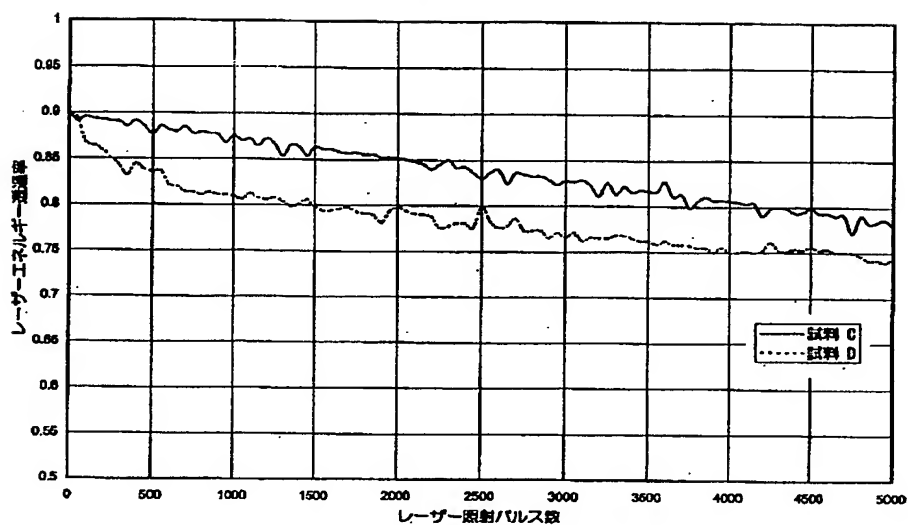
【図1】

ArFレーザー照射時のレーザーエネルギー透過率変化



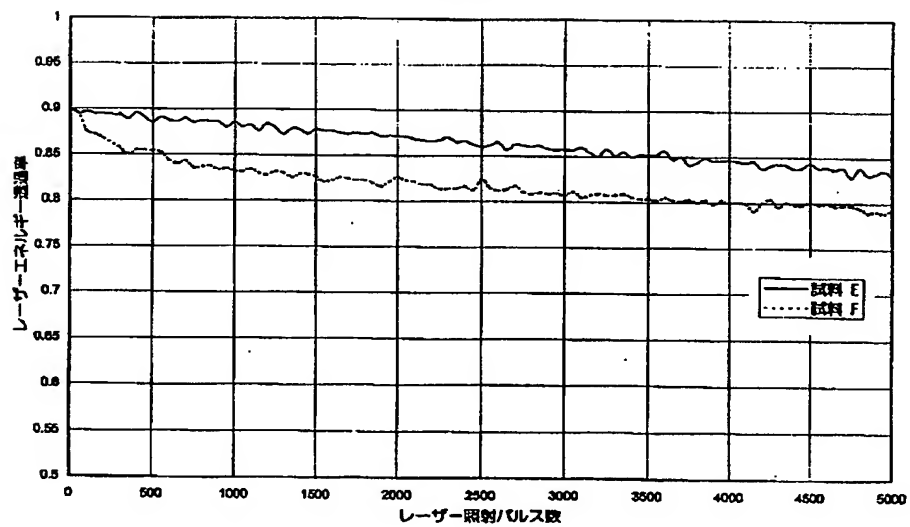
【図2】

ArFレーザー照射時のレーザーエネルギー透過率変化

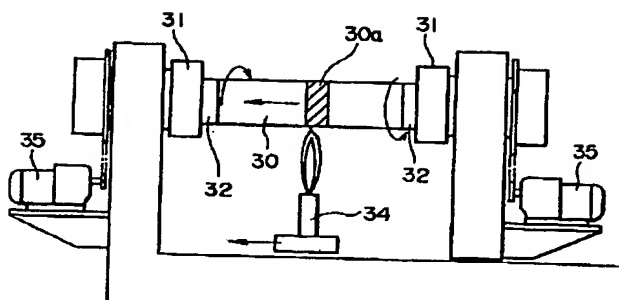


【図3】

ArFレーザー照射時のレーザーエネルギー透過率変化



【図4】





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124337

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl.

C03C 3/06

C03B 20/00

H01S 3/17

(21)Application number : 07-306438

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1995

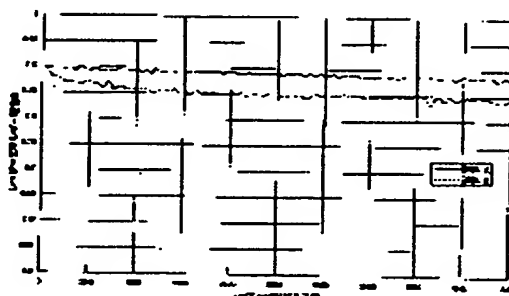
(72)Inventor : FUJINOKI AKIRA  
NISHIMURA HIROYUKI  
MORI TOSHIKI

(54) PRODUCTION OF OPTICAL MATERIAL OF QUARTZ GLASS FOR ULTRAVIOLET LASER

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a synthetic quartz glass material for ultraviolet laser optics having excellent stability against ArF excimer laser of 193nm in wave length and a 5-times harmonic of YAG laser of 213nm in wave length by removing defects attributable to hydrogen generated during the production of a synthetic quartz glass by oxyhydrogen flame or defects attributable to hydrogen in a high-temperature hydrogen treatment.

**SOLUTION:** In order to modify a quartz glass optical material to endure the irradiation of a laser having a short wave length, the quartz glass optical material is doped with hydrogen atoms of  $\geq 2 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup> and  $\leq 5 \times 10^{19}$  molecules/cm<sup>3</sup>, preferably  $\geq 5 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup> and  $\leq 5 \times 10^{18}$  molecules/cm<sup>3</sup> during the production of a synthetic quartz glass and/or in a tail-end process. Reductive defects caused by hydrogen in these processes are removed by irradiating ultraviolet rays of 150nm to 300nm in wavelength without damaging the structure of quartz glass. This process enables the production of the quartz glass having strong resistance even against the irradiation of the above- mentioned laser.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]